

6

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-002925

(43)Date of publication of application : 08.01.2003

(51)Int.Cl. C08F212/14
C08F220/04
C08F220/22
G03F 7/004
G03F 7/039
G03F 7/38
H01L 21/027

(21)Application number : 2001-190647

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD
MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
CENTRAL GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 25.06.2001

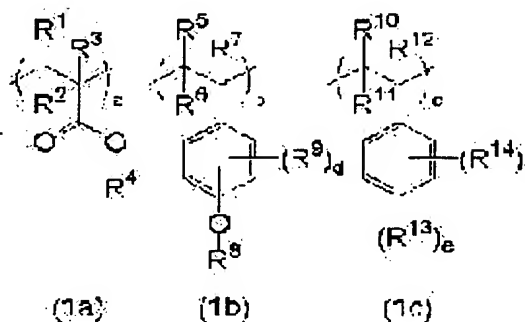
(72)Inventor : HARADA YUJI
HATAKEYAMA JUN
KAWAI YOSHIO
SASAKO MASARU
ENDO MASATAKA
KISHIMURA SHINJI
OTANI MITSUTAKA
MIYAZAWA SATORU
TSUTSUMI KENTARO
MAEDA KAZUHIKO

(54) HIGH MOLECULAR WEIGHT COMPOUND, RESIST MATERIAL AND METHOD FOR FORMING PATTERN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resist material sensitive to high energy rays, having excellent sensitivity in the wave lengths of ≤ 200 nm, especially ≤ 170 nm, further having improved transparency in a resist and excellent resolution, adhesivity to a substrate and plasma etching resistance.

SOLUTION: A high molecular weight compound containing recurring units of formulae (1a) and (1b), or formulae (1a), (1b) and (1c) (wherein, R1, R2, R5 to R7, and R10 to R12 are each H, F, an alkyl or a fluorinated alkyl; R3 is F or a fluorinated alkyl; R4 and R8 are each H or an acid-instable group; R9 and R14 are each F, an alkyl or a fluorinated alkyl; R13 is C(CF3)2OR15; R15 is H or an acid-unstable group; $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 \leq c < 1$, $0 < a+b+c \leq 1$, d is an integer of 1-4, e and f are each an integer of 0-5, and $1'he+f \leq 5$).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

29.01.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-2925

(P2003-2925A)

(43) 公開日 平成15年1月8日 (2003.1.8)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
C 0 8 F 212/14		C 0 8 F 212/14	2 H 0 2 5
220/04		220/04	2 H 0 9 6
220/22		220/22	4 J 1 0 0
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1
7/039	6 0 1	7/039	6 0 1
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 20 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2001-190647(P2001-190647)	(71)出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22)出願日	平成13年6月25日(2001.6.25)	(71)出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
		(71)出願人	000002200 セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字沖宇部5253番地
		(74)代理人	100079304 弁理士 小島 隆司 (外1名)

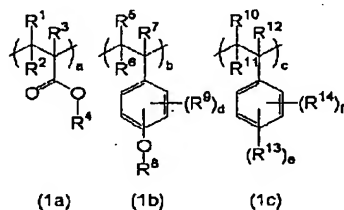
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法

(57) 【要約】

【解決手段】 式 (1 a) 及び (1 b)、又は (1 a)、(1 b) 及び (1 c) の繰り返し単位を含む高分子化合物。

【化1】



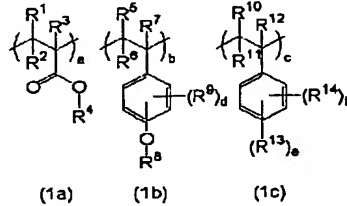
(R¹、R²、R⁵～R⁷、R¹⁰～R¹²はH、F、又はアルキル又はフッ素化アルキル、R³はF、又はフッ素化アルキル、R⁴及びR⁸はH又は酸不安定基、R⁹及びR¹⁴はF、又はアルキル又はフッ素化アルキル、R¹³は-CF₃)-O-R¹⁵、R¹⁵はH又は酸不安定基、0 < a < 1、0 < b < 1、0 ≤ c < 1、0 < a + b + c ≤ 1、d は 1～4、e 及び f は 0～5 の整数、1 ≤ e + f ≤ 5。)

【効果】 本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、200nm以下、特に170nm以下の波長における感度が優れている上、レジストの透明性が向上し、それと同時に優れた解像性、基板密着性及びプラズマエッチング耐性を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1a) 及び (1b)、又は (1a)、(1b) 及び (1c) の繰り返し単位を含むことを特徴とする重量平均分子量 1,000~500,000 の高分子化合物。

【化 1】



(式中、 R^1 、 R^2 、 $R^5 \sim R^7$ 、 $R^{10} \sim R^{12}$ は水素原子、フッ素原子、又は炭素数 1~20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。 R^3 はフッ素原子、又は炭素数 1~20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のフッ素化されたアルキル基である。 R^4 及び R^8 は水素原子又は酸不安定基を表す。 R^9 及び R^{14} はフッ素原子、又は炭素数 1~20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。 R^{13} は $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{O}-\text{R}^{15}$ であり、 R^{15} は水素原子又は酸不安定基を表す。 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 \leq c < 1$ であり、 $0 < a + b + c \leq 1$ である。 d は 1~4 の整数である。 e 及び f は 0~5 の整数であり、 $1 \leq e + f \leq 5$ である。)

【請求項 2】 式 (1a) の繰り返し単位において、 R^3 が炭素数 1~20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のフッ素化されたアルキル基であることを特徴とする請求項 1 記載の高分子化合物。

【請求項 3】 R^3 がトリフルオロメチル基であることを特徴とする請求項 2 記載の高分子化合物。

【請求項 4】 請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【請求項 5】 (A) 請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の高分子化合物、(B) 有機溶剤、(C) 酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

【請求項 6】 更に塩基性化合物を含有する請求項 5 記載のレジスト材料。

【請求項 7】 更に溶解阻止剤を含有する請求項 5 又は 6 記載のレジスト材料。

【請求項 8】 (1) 請求項 4 乃至 7 のいずれか 1 項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2) 次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長 100~180 nm 帯又は 1~30 nm 帯の高エネルギー線で露光する工程と、(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 9】 前記高エネルギー線が F₂ レーザー、A

r₂ レーザー、又は軟 X 線であることを特徴とする請求項 8 記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微細加工技術に適したレジスト材料、特に化学増幅レジスト材料のベースポリマーとして有用な高分子化合物並びにレジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法に関する。

【0002】

10 【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、LSI の高集積化と高速化に伴い、パターンルールの微細化が求められている。

【0003】微細化が急速に進歩した背景には投影レンズの高 NA 化、レジストの性能向上、短波長化が挙げられる。レジストの高解像度化及び高感度化に関しては、光照射によって発生する酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料は優れた性能を有するものであり、遠紫外線リソグラフィにおいて特に主流なレジスト材料になった(特公平 2-27660 号、特開昭 63-27829 号公報等に記載)。また、i 線 (365 nm) から KrF (248 nm) への短波長化は大きな変革をもたらし、KrF エキシマレーザー用レジスト材料は 0.30 ミクロンプロセスに始まり、0.25 ミクロンルールを経て、現在 0.18 ミクロンルールの量産化への適用へと展開している。更には、0.15 ミクロンルールの検討も始まっており、微細化の勢いはますます加速されている。

30 【0004】ArF (193 nm) では、デザインルールの微細化を 0.13 μm 以下にすることが期待されているが、ノボラックやポリビニルフェノール系等の従来用いられていた樹脂が 193 nm 付近に非常に強い吸収を持つため、レジスト用のベース樹脂として用いることができない。そこで透明性と必要なドライエッチング耐性の確保のため、アクリルやシクロオレフィン系の脂環族系の樹脂が検討されている(特開平 9-73173 号、特開平 10-10739 号、特開平 9-23059 5 号公報、WO 97/33198)。

40 【0005】F₂ (157 nm) に関しては 0.10 μm 以下の微細化が期待されているが、透明性の確保がますます困難になり、ArF 用ベースポリマーであるアクリル樹脂では全く光を透過せず、シクロオレフィン系においてもカルボニル基を有するものは強い吸収を持つことがわかった。また、KrF 用ベースポリマーのポリビニルフェノールについては、160 nm 付近に吸収のウィンドウがあり、若干透過率が向上するものの、実用的なレベルにはほど遠いことが判明した。

【0006】本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、300 nm 以下、特に F₂ (157 nm)、Kr₂ (146 nm)、KrAr (134 nm)、Ar₂ (121 nm) 等の真空紫外光における透過率に優れた化学

3

増幅レジスト材料のベースポリマーとして有用な新規高分子化合物並びにこれを含むレジスト材料及びこのレジスト材料を用いた化学増幅レジスト材料を用いたパターン形成方法を提供することを目的にする。

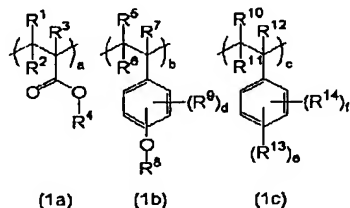
【0007】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、 α 位にフッ素を含むアクリル酸エステル系モノマーと含フッ素ヒドロキシスチレン誘導体の共重合体をベースポリマーとして用いることにより、透明性、基板密着性、解像性、及びドライエッチング耐性が飛躍的に向上するレジスト材料、特に化学増幅レジスト材料が得られることを知見し、本発明に至ったものである。

【0008】即ち、本発明は下記の高分子化合物、レジスト材料及びパターン形成方法を提供する。

請求項1：下記一般式(1a)及び(1b)、又は(1a)、(1b)及び(1c)の繰返し単位を含むことを特徴とする重量平均分子量1,000~500,000の高分子化合物。

【化2】



(式中、 R^1 、 R^2 、 $R^5 \sim R^7$ 、 $R^{10} \sim R^{12}$ は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。 R^3 はフッ素原子、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のフッ素化されたアルキル基である。 R^4 及び R^8 は水素原子又は酸不安定基を表す。 R^9 及び R^{14} はフッ素原子、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。 R^{13} は $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{O}-R^{15}$ であり、 R^{15} は水素原子又は酸不安定基を表す。 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 \leq c < 1$ であり、 $0 < a + b + c \leq 1$ である。 d は1~4の整数である。 e 及び f は0~5の整数であり、 $1 \leq e + f \leq 5$ である。)

請求項2：式(1a)の繰返し単位において、 R^3 が炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のフッ素化されたアルキル基であることを特徴とする請求項1記載の高分子化合物。

請求項3： R^3 がトリフルオロメチル基であることを特徴とする請求項2記載の高分子化合物。

請求項4：請求項1乃至3のいずれか1項に記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

請求項5：

(A) 請求項1乃至3のいずれか1項に記載の高分子化

4

合物、(B)有機溶剤、(C)酸発生剤を含有することを特徴とする化学増幅ポジ型レジスト材料。

請求項6：更に塩基性化合物を含有する請求項5記載のレジスト材料。

請求項7：更に溶解阻止剤を含有する請求項5又は6記載のレジスト材料。

請求項8：

(1) 請求項4乃至7のいずれか1項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、(2) 次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長100~180nm帯又は1~30nm帯の高エネルギー線で露光する工程と、

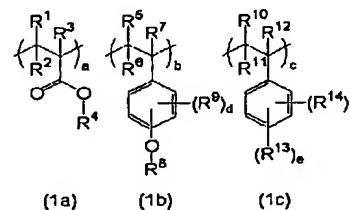
(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

請求項9：前記高エネルギー線がF₂レーザー、Ar₂レーザー、又は軟X線であることを特徴とする請求項8記載のパターン形成方法。

【0009】以下、本発明について更に詳しく説明する。本発明者の検討によれば、157nm付近の樹脂の透過率を向上させる方法としては、カルボニル基や炭素-炭素間二重結合の数の低減化も一つの方法と考えられるが、ベースポリマー中へのフッ素原子の導入も透過率向上に大きく寄与することがわかってきたが、特に本発明者は、下記一般式(1a)及び(1b)、又は(1a)、(1b)及び(1c)の繰返し構造で表される、アクリル酸エステルの α 位にフッ素を含むモノマー、含フッ素ヒドロキシスチレン、及び含フッ素スチレンの共重合体が157nm付近での高透明性を確保できることを見出したものである。

【0010】

【化3】



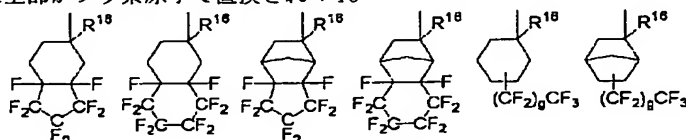
(式中、 R^1 、 R^2 、 $R^5 \sim R^7$ 、 $R^{10} \sim R^{12}$ は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。 R^3 はフッ素原子、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のフッ素化されたアルキル基である。 R^4 及び R^8 は水素原子又は酸不安定基を表す。 R^9 及び R^{14} はフッ素原子、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基である。 R^{13} は $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{O}-R^{15}$ であり、 R^{15} は水素原子又は酸不安定基を表す。 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 \leq c < 1$ であり、 $0 < a + b + c \leq 1$ である。 d は1~4の整数である。 e 及び f は0~

5

5の整数であり、 $1 \leq e + f \leq 5$ である。)

【0011】この場合、炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-プロピル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基等が例示でき、特に炭素数1~12、とりわけ炭素数1~10のものが好ましい。

【0012】フッ素化されたアルキル基は、上記アルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換され*10

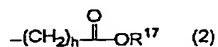


(式中、 R^{16} は水素原子、フッ素原子、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はフッ素化されたアルキル基であり、 g は0~10の整数である。)

【0014】次に、 R^4 、 R^8 、 R^{15} で表される酸不安定基について説明する。なお、本発明において、 R^4 、 R^8 、 R^{15} の少なくとも1つが酸不安定基であり、本発明の高分子化合物は、少なくとも1個の酸不安定基を有するものであることが好ましい。酸不安定基としては種々選定されるが、特に下記一般式(2)~(4)で示される基等であることが好ましい。

【0015】

【化5】



【0016】式(2)において、 R^{17} は炭素数4~20、好ましくは4~15の三級アルキル基を示し、 h は0~10の整数である。式(2)の具体例としては、*tert*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニルメチル基、*tert*-アミロキシカルボニル基、*tert*-アミロキシカルボニルメチル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基等が例示できる。

*たものであり、トリフルオロメチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル基、1,1,2,2,3,3,3-ヘプタフルオロプロピル基、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチル基等が挙げられる他、下記式で表されるような基も用いられる。

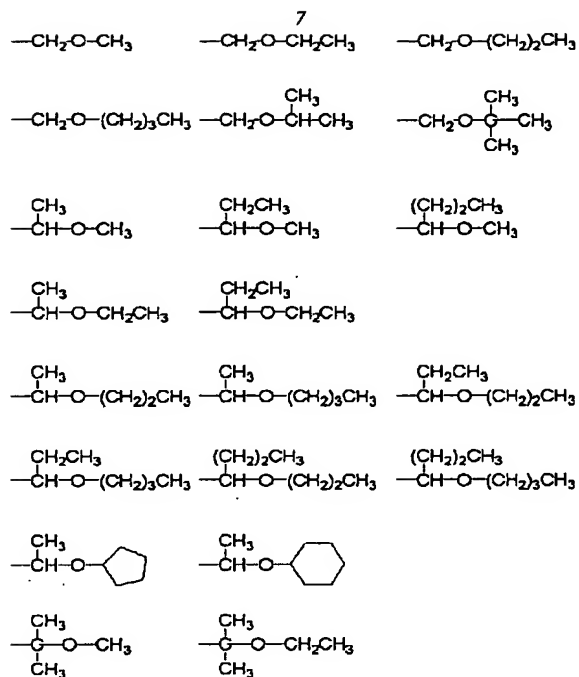
【0013】

【化4】

【0017】式(3)において、 R^{18} 、 R^{19} は水素原子又は炭素数1~18、好ましくは1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルシクロヘキシル基、*n*-オクチル基等を例示できる。 R^{20} は炭素数1~20、好ましくは1~10の酸素原子等のヘテロ原子を含んでもよい一価炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基に置換されたものを挙げることができる。また、 R^{18} と R^{19} 、 R^{18} と R^{20} 、 R^{19} と R^{20} は互いに結合して環を形成してもよく、この場合には、 R^{18} ~ R^{20} は炭素数1~18、好ましくは1~10の酸素原子等のヘテロ原子を含んでもよいアルキレン基である。式(3)で示される置換基の具体例としては、環状のものとしては、テトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基、直鎖状又は分岐状のものとしては具体的下記基が例示できる。このうち、エトキシエチル基、ブトキシエチル基、エトキシプロピル基が好ましい。

【0018】

【化6】

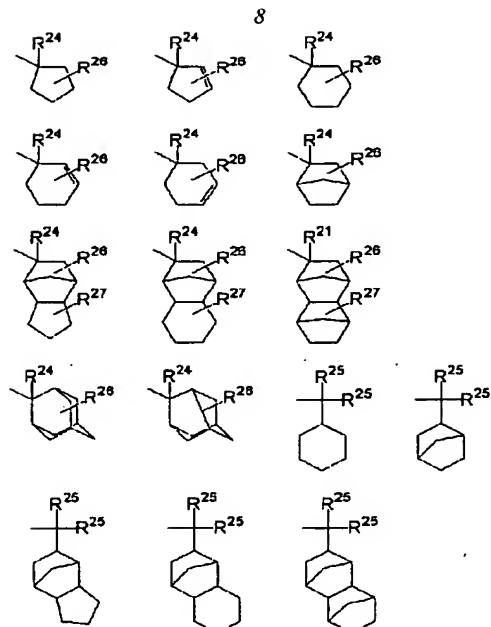


【0019】式(4)において、 $R^{21} \sim R^{23}$ は、炭素数1~18、好ましくは1~10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基を示し、 R^{18} 、 R^{19} と同様のものを挙げることができる。 R^{21} と R^{22} 、 R^{21} と R^{23} 、 R^{22} と R^{23} はそれぞれ互いに結合して環を形成してもよい。式(4)に示される三級アルキル基としては、tert-ブチル基、トリエチルカルビル基、1-エチルノルボルニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロペンチル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、2-(2-エチル)アダマンチル基、tert-アミル基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-メチル-イソプロピル基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-シクロヘキシル-イソプロピル基等を挙げることができる他、下記に示す基を具体的に挙げることができる。

【0020】

【化7】

(5)



20 (式中、 R^{24} は炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、 R^{25} は炭素数2~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、 R^{26} 及び R^{27} は水素原子、炭素数1~6のヘテロ原子を含んでもよい一価炭化水素基、又は炭素数1~6のヘテロ原子を介してもよい一価炭化水素基を示す。この場合、ヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子を挙げることができ、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}^{26}$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})-$ 、 $-\text{N}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}^{26}$ 、 $-\text{N}(\text{R}^{26})_2$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NR}^{26}$ などの形態で含有又は介在することができる。 R^{28} は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。)

30

【0021】 R^{24} の具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。 R^{25} の具体例としては、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等を例示できる。 R^{26} 、 R^{27} としては、水素原子の他には直鎖状、分岐状、環状のアルキル基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基等が用いられ、その具体例としては、メチル基、ヒドロキシメチル基、エチル基、ヒドロキシアエチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、メトキシ基、メトキシメトキシ基、エトキシ基、tert-ブトキシ基等を例示できる。

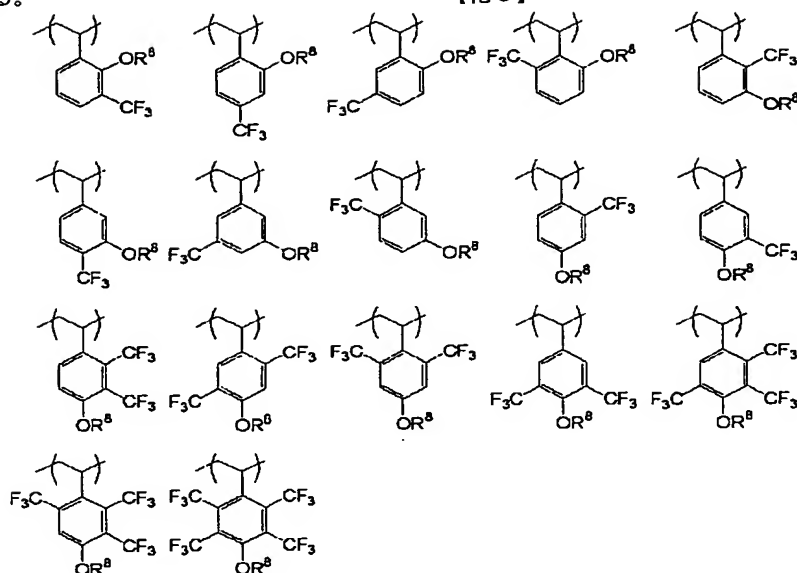
50 【0022】式(1b)の具体的構造としては下記のよ

9

うなものが例示できる。

【化8】

10

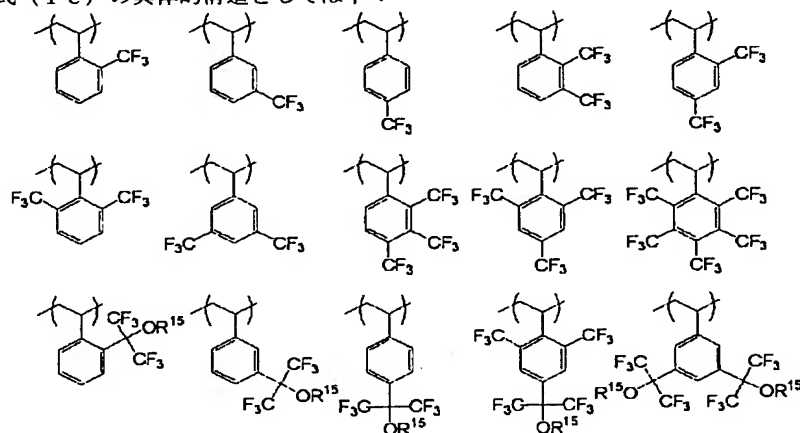


(式中、 R^8 は水素原子又は先述の酸不安定基を示す。)

20 *記のようなものが例示できる。

【化9】

【0023】また、式(1c)の具体的構造としては下*

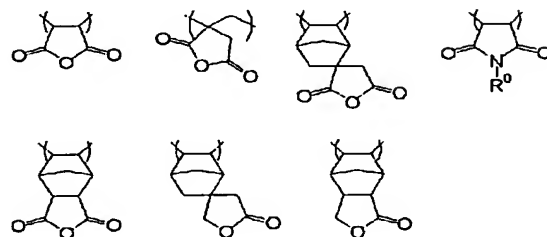


(式中、 R^{15} は水素原子又は先述の酸不安定基を示す。)

【0024】本発明で用いられる高分子化合物は、(1a)、(1b)及び(1c)の繰り返し単位だけでも十分な密着性を有するが、更に密着性を向上させる点から下式に示す繰り返し単位を導入することができる。

【0025】

【化10】



(式中、 R^0 は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。)

【0026】上記式(1a)、(1b)、(1c)において、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 \leq c < 1$ であり、 $0 < a + b + c \leq 1$ であるが、 $0.1 \leq a / (a + b + c) \leq 0.7$ 、好ましくは $0.2 \leq a / (a + b + c)$

11

≤ 0.6 、 $0.2 \leq b/(a+b+c) \leq 0.8$ 、好ましくは $0.3 \leq b/(a+b+c) \leq 0.7$ 、 $0 \leq c/(a+b+c) \leq 0.5$ 、好ましくは $0 \leq c/(a+b+c) \leq 0.3$ であることが望ましい。

【0027】なお、上記式(1a)、(1b)、(1c)の単位に加えて上記密着性向上のための繰り返し単位を含む場合、この単位を(Q)_hとすると、 $0.7 \leq (a+b+c)/(a+b+c+h) \leq 1$ 、好ましくは $0.8 \leq (a+b+c)/(a+b+c+h) \leq 1$ であることが望ましい。

【0028】本発明の高分子化合物を合成する場合、上記式(1a)、(1b)、(1c)で表される繰り返し単位を与えるモノマー及び必要に応じ上記密着性向上モノマーを溶媒に溶解させ、触媒を添加して、場合によっては加熱又は冷却しながら重合反応を行う。重合反応は開始剤(又は触媒)の種類、開始の方法(光、熱、放射線、プラズマ等)、重合条件(温度、圧力、濃度、溶媒、添加物)等によっても支配される。本発明の高分子化合物の重合においては、AIBN等のラジカルによって重合が開始されるラジカル共重合、アルキルリチウム等の触媒を用いたイオン重合(アニオン重合)等が一般的である。これらの重合はその常法に従って行うことができる。

【0029】ラジカル重合開始剤としては特に限定されるものではないが、例として2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソプロチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)等のアゾ系化合物、tert-ブチルパーオキシビバレート、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシラウレート等の過酸化化合物、また水溶性開始剤としては過硫酸カリウムのような過硫酸塩、更には過硫酸カリウムや過酸化水素等の過酸化化合物と亜硫酸ナトリウムのような還元剤の組み合わせからなるレドックス系開始剤が例示される。重合開始剤の使用量は、種類、重合反応条件等に応じて適宜変更可能であるが、通常は重合させるべき単量体全量に対して0.001~5重量%、特に0.01~2重量%が採用される。

【0030】また、重合反応においては重合溶媒を用いてもよい。重合溶媒としては重合反応を阻害しないものが好ましく、代表的なものとしては、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等の脂肪族又は芳香族炭化水素類、イソプロピルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶剤が使用できる。これらの溶剤は単独でもあるいは2

12

種類以上を混合しても使用できる。また、ドデシルメルカプタンのような公知の分子量調整剤を併用してもよい。

【0031】重合反応の反応温度は重合開始剤の種類あるいは溶媒の沸点により適宜変更され、通常は20~200℃が好ましく、特に50~140℃が好ましい。かかる重合反応に用いる反応容器は特に限定されない。

【0032】このようにして得られる本発明にかかる重合体の溶液又は分散液から、媒質である有機溶媒又は水を除去する方法としては、公知の方法のいずれも利用できるが、例を挙げれば再沈澱過又は減圧下での加熱留出等の方法がある。上記高分子化合物の重量平均分子量は1,000~1,000,000、特に2,000~100,000とすることが望ましい。

【0033】なお、本発明の高分子化合物は、レジスト材料、特に化学増幅型、とりわけ化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として使用することができるが、膜の力学物性、熱的物性、アルカリ可溶性、その他の物性を変える目的で他の高分子化合物を混合することもできる。その際、混合する高分子化合物の範囲は特に限定されないが、レジスト用の公知の高分子化合物等と任意の範囲で混合することができる。

【0034】本発明のレジスト材料は、本発明の高分子化合物をベース樹脂とする以外は公知の成分を用いて調製し得るが、特に化学増幅ポジ型レジスト材料は、

(A) 上記高分子化合物(ベース樹脂)、(B) 有機溶剤、(C) 酸発生剤を含有するものとすることができ、この場合、これらレジスト材料に、更に(D) 塩基性化合物、(E) 溶解阻止剤を配合してもよい。

【0035】本発明で使用される(B)成分の有機溶剤としては、ベース樹脂、酸発生剤、その他の添加剤等が溶解可能であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ビルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられる。

【0036】また、フッ素化された有機溶媒も用いるこ

13

とができる。具体的に例示すると、2-フルオロアニソール、3-フルオロアニソール、4-フルオロアニソール、2, 3-ジフルオロアニソール、2, 4-ジフルオロアニソール、2, 5-ジフルオロアニソール、5, 8-ジフルオロ-1, 4-ベンゾジオキサン、2, 3-ジフルオロベンジルアルコール、1, 3-ジフルオロ-2-プロパノール、2', 4'-ジフルオロプロピオフェノン、2, 4-ジフルオロトルエン、トリフルオロアセトアルデヒドエチルヘミアセタール、トリフルオロアセトアミド、トリフルオロエタノール、2, 2, 2-トリフルオロエチルブチレート、エチルヘプタフルオロブチレート、エチルヘプタフルオロブチルアセテート、エチルヘキサフルオログルタリルメチル、エチル-3-ヒドロキシ-4, 4, 4-トリフルオロブチレート、エチル-2-メチル-4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート、エチルペンタフルオロベンゾエート、エチルペンタフルオロプロピオネート、エチルペンタフルオロプロピニルアセテート、エチルパーフルオロオクタノエート、エチル-4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート、エチル-4, 4, 4-トリフルオロブチレート、エチル-4, 4, 4-トリフルオロクロトネート、エチルトリフルオロスルホネート、エチル-3-(トリフルオロメチル)ブチレート、エチルトリフルオロピルベート、sec-エチルトリフルオロアセテート、フルオロシクロヘキサン、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-1-ブタノール、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘプタフルオロ-7, 7-ジメチル-4, 6-オクタジオン、1, 1, 1, 3, 5, 5, 5-ヘプタフルオロペンタン-2, 4-ジオン、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ヘプタフルオロ-2-ペンタノール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ヘプタフルオロ-2-ペンタノン、イソプロピル4, 4, 4-トリフルオロアセトアセテート、メチルパーフルオロデナノエート、メチルパーフルオロ(2-メチル-3-オキサヘキサノエート)、メチルパーフルオロノナノエート、メチルパーフルオロオクタノエート、メチル-2, 3, 3, 3-テトラフルオロプロピオネート、メチルトリフルオロアセトアセテート、メチルトリフルオロアセトアセテート、1, 1, 1, 2, 2, 6, 6, 6-オクタフルオロ-2, 4-ヘキサジオン、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-1-ペンタノール、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロ-1-デカノール、パーフルオロ(2, 5-ジメチル-3, 6-ジオキサノアニオニック)酸メチルエステル、2H-パーフルオロ-5-メチル-3, 6-ジオキサノナン、1H, 1H, 2H, 3H, 3H-パーフルオロノナン-1, 2-ジオール、1H, 1H, 9H-パーフルオロ-1-ノナノール、1H, 1H-パーフルオロオクタノール、1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロオクタノール、2H-パーフルオロ-5, 8, 11, 14-テトラメチル-3, 6,

14

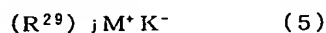
9, 12, 15-ペンタオキサオクタデカン、パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロトリヘキシルアミン、パーフルオロ-2, 5, 8-トリメチル-3, 6, 9-トリオキサドデカン酸メチルエステル、パーフルオロトリペンチルアミン、パーフルオロトリプロピルアミン、1H, 1H, 2H, 3H, 3H-パーフルオロウンデカン-1, 2-ジオール、トリフルオロブタノール、1, 1, 1-トリフルオロ-5-メチル-2, 4-ヘキサジオン、1, 1, 1-トリフルオロ-2-プロパノール、3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロパノール、1, 1, 1-トリフルオロ-2-プロピルアセテート、パーフルオロ(ブチルテトラヒドロフラン)、パーフルオロデカリン、パーフルオロ(1, 2-ジメチルシクロヘキサン)、パーフルオロ(1, 3-ジメチルシクロヘキサン)、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルトリフルオロメチルアセテート、トリフルオロメチル酢酸ブチル、3-トリフルオロメトキシプロピオン酸メチル、パーフルオロシクロヘキサノン、プロピレングリコールトリフルオロメチルエーテル、トリフルオロ酢酸ブチル、1, 1, 1-トリフルオロ-5, 5-ジメチル-2, 4-ヘキサジオン等が挙げられる。

【0037】これらの溶媒は1種を単独で又は2種以上を混合して使用することもできるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノールの他、安全溶媒であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶媒が好ましく使用される。

【0038】本発明で用いられる溶媒は、ベース樹脂100部(重量部、以下同じ)に対して300~10,000部が好ましく、更に好ましくは500~5,000部であることが望ましい。

【0039】(C)成分の酸発生剤としては、下記一般式(5)のオニウム塩、式(6)のジアゾメタン誘導体、式(7)のグリオキシム誘導体、 β -ケトスルホン酸誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミドイルスルホネート誘導体等が挙げられる。

【0040】酸発生剤として用いられるオニウム塩の一般式は下記式(5)で示される。



(式中、 R^{29} はそれぞれ炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、又は炭素数7~12のアラルキル基を示し、 M^+ はヨードニウム、スルホニウムを表し、 K^- は非求核性対向イオンを表し、 j は2又は3である。)

【0041】 R^{29} のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、2-オキ

15

ソシクロペンチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。K⁻の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンズルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

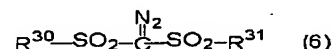
【0042】オニウム塩の具体例としては、トリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸(p-tert-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ビス(p-tert-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス(p-tert-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンズルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、p-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウ

16

ム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボニル)メチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、エチレンビス[メチル(2-オキソシクロペンチル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート]、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等が挙げられる。

10 【0043】次に、ジアゾメタン誘導体は下記式(6)で示される。

【化11】



(式中、R³⁰、R³¹は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を示す。)

【0044】R³⁰、R³¹のアルキル基としてはメチル
20 基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-
30 メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロフェニル基、クロロフェニル基、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

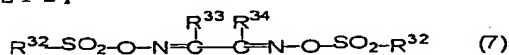
【0045】ジアゾメタン誘導体の具体例としては、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシレンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(n-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソアミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(sec-アミルスルホニル)
40 50

17

ジアゾメタン、ビス (tert-アミルスルホニル) ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1- (tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1- (tert-アミルスルホニル) ジアゾメタン、1-tert-アミルスルホニル-1- (tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン等が挙げられる。

【0046】また、グリオキシム誘導体は下記式 (7) で示される。

【化12】



(式中、 $R^{32} \sim R^{34}$ は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~12のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7~12のアラルキル基を示す。 R^{33} 、 R^{34} は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 R^{33} 、 R^{34} はそれぞれ炭素数1~6の直鎖状、分岐状のアルキレン基を示す。)

【0047】 $R^{32} \sim R^{34}$ のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 R^{30} 、 R^{31} で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 R^{33} 、 R^{34} のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0048】グリオキシム誘導体の具体例としては、ビス-O- (p-トルエンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (p-トルエンスルホニル) - α -ジフェニルグリオキシム、ビス-O- (p-トルエンスルホニル) - α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O- (p-トルエンスルホニル) -2, 3-ペンタンジオリオキシム、ビス-O- (p-トルエンスルホニル) -2-メチル-3, 4-ペンタンジオリオキシム、ビス-O- (n-ブタンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (n-ブタンスルホニル) - α -ジフェニルグリオキシム、ビス-O- (n-ブタンスルホニル) - α -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O- (n-ブタンスルホニル) -2, 3-ペンタンジオリオキシム、ビス-O- (n-ブタンスルホニル) -2-メチル-3, 4-ペンタンジオリオキシム、ビス-O- (メタンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (トリフルオロメタンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (tert-ブタンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (パーフルオロオクタンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (シクロヘキサンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (ベンゼンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス-O-

18

(p-フルオロベンゼンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (p-tert-ブチルベンゼンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (キシレンスルホニル) - α -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (カンファースルホニル) - α -ジメチルグリオキシム等が挙げられる。

【0049】その他に用いられる酸発生剤としては、例えば、2-シクロヘキシルカルボニル-2- (p-トルエンスルホニル) プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2- (p-トルエンスルホニル) プロパン等の β -ケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導体、p-トルエンスルホン酸2, 6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2, 4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1, 2, 3-トリス (メタンスルホニルオキシ) ベンゼン、1, 2, 3-トリス (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) ベンゼン、1, 2, 3-トリス (p-トルエンスルホニルオキシ) ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、フタルイミド-イソトリフレート、フタルイミド-イソトリフレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イソトリフレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イソトリフレート、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド-イソトリフレート-n-ブチルトリフレスルホネート等のイミドイルスルホネート誘導体等が挙げられる。

【0050】以上記載した酸発生剤のうち、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス (p-tert-ブトキシフェニル) スルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸 (p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス (p-tert-ブトキシフェニル) スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル (2-オキシシクロヘキシル) スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸 (2-ノルボニル) メチル (2-オキシシクロヘキシル) スルホニウム、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス (ベンゼンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (sec-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-プロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソプロピルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (tert-ブチルスルホニル) ジアゾメタン等のジア

ゾメタン誘導体、ビス- O - (p -トルエンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム、ビス- O - (n -ブタンスルホニル)- α -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体が好ましく用いられる。なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるため、両者を組み合わせることによりプロファイルの微調整を行うことが可能である。

【0051】酸発生剤の添加量は、ベース樹脂100部に対して0.2~15部が好ましく、0.2部より少ないと露光時の酸発生量が少なく、感度及び解像性が悪い場合があり、15部より多いと透明性が低くなり解像性が低下する場合がある。

【0052】(D)成分の塩基性化合物は、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適している。このような塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる(特開平5-232706号、同5-249683号、同5-158239号、同5-249662号、同5-257282号、同5-289322号、同5-289340号公報等記載)。

【0053】このような塩基性化合物としては、アンモニア、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシル基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

【0054】第一級の脂肪族アミン類の具体例としては、メチルアミン、エチルアミン、 n -プロピルアミン、イソプロピルアミン、 n -ブチルアミン、イソブチルアミン、 sec -ブチルアミン、 $tert$ -ブチルアミン、ペンチルアミン、 $tert$ -アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0055】第二級の脂肪族アミン類の具体例としては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ- n -プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ- n -ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ- sec -ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、 N 、 N -ジメ

チルメチレンジアミン、 N 、 N -ジメチルエチレンジアミン、 N 、 N -ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0056】第三級の脂肪族アミン類の具体例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ- n -プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ- n -ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ- sec -ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、 N 、 N 、 N' 、 N' -テトラメチルメチレンジアミン、 N 、 N 、 N' 、 N' -テトラメチルエチレンジアミン、 N 、 N 、 N' 、 N' -テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0057】混成アミン類の具体例としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェニルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。

【0058】芳香族アミン類の具体例としては、アニリン、 N -メチルアニリン、 N -エチルアニリン、 N -プロピルアニリン、 N 、 N -ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2,4-ジニトロアニリン、2,6-ジニトロアニリン、3,5-ジニトロアニリン、 N 、 N -ジメチルトルイジン等のアニリン誘導体や、ジフェニル(p -トリル)アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン等が例示される。

【0059】複素環アミン類の具体例としては、ピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2,4-ジメチルピロール、2,5-ジメチルピロール、 N -メチルピロール等のピロール誘導体、オキサゾール、イソオキサゾール等のオキサゾール誘導体、チアゾール、イソチアゾール等のチアゾール誘導体、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等のイミダゾール誘導体、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン、2-メチル-1-ピロリン等のピロリン誘導体、ピロリジン、 N -メチルピロリジン、ピロリジノン、 N -メチルピロリドン等のピロリジン誘導体、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルペンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4- $tert$ -ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、

21

1-メチル-2-ピリジン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等のピリジン誘導体、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン、3-キノリンカルボニトリル等のキノリン誘導体、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1,10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0060】カルボキシル基を有する含窒素化合物の具体例としては、アミノ安息香酸、インドールカルボン酸、ニコチン酸の他、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン等のアミノ酸誘導体が例示される。

【0061】スルホン基を有する含窒素化合物の具体例としては、3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示される。

【0062】水酸基、ヒドロキシフェニル基を含有する含窒素化合物及びアルコール性含窒素化合物の具体例としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2,4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2,2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1,2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1,2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。

22

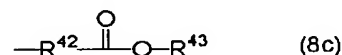
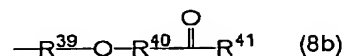
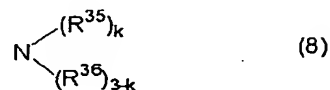
【0063】アミド誘導体の具体例としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。

【0064】イミド誘導体の具体例としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

【0065】更に下記一般式(8)で示される塩基性化合物から選ばれる1種又は2種以上を添加することもできる。

【0066】

【化13】



(式中、k=1、2又は3である。側鎖R³⁵は同一でも異なってもよく、互いに結合して環を形成することもでき、上記一般式(8a)、(8b)及び(8c)で表すことができる。側鎖R³⁶は同一又は異種の、水素原子、又は直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1~20のアルキル基を示し、エーテル基もしくはヒドロキシル基を含んでもよい。R³⁷、R³⁹、R⁴²は炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、R³⁸、R⁴¹は水素原子、又は炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を1あるいは複数含んでもよい。R⁴⁰は単結合、又は炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、R⁴³は炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を1あるいは複数含んでもよい。)

【0067】上記一般式(8)で表される化合物は具体的には下記に例示される。トリス(2-メトキシメトキシエチル)アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2-{2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル]アミン、4,7,13,16,21,24-ヘキサオキサ-1,10-ジアザビシクロ[8.8.8]ヘキサコ

23

サン、4, 7, 13, 18-テトラオキサ-1, 10-ジ азаピシクロ [8. 5. 5] エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサ-7, 16-ジ азаピシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4, 1-アザ-15-クラウン-5, 1-アザ-18-クラウン-6, トリス (2-フォルミルオキシエチル) アミン、トリス (2-ホルミルオキシエチル) アミン、トリス (2-アセトキシエチル) アミン、トリス (2-プロピオニルオキシエチル) アミン、トリス (2-ブチルオキシエチル) アミン、トリス (2-イソブチルオキシエチル) アミン、トリス (2-バレリルオキシエチル) アミン、トリス (2-ピバロイルオキシエチル) アミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- (アセトキシアセトキシ) エチルアミン、トリス (2-メトキシカルボニルオキシエチル) アミン、トリス (2-tert-ブトキシカルボニルオキシエチル) アミン、トリス [2- (2-オキソプロポキシ) エチル] アミン、トリス [2- (メトキシカルボニルメチル) オキシエチル] アミン、トリス [2- (tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ) エチル] アミン、トリス [2- (シクロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシ) エチル] アミン、トリス (2-メトキシカルボニルエチル) アミン、トリス (2-エトキシカルボニルエチル) アミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- (メトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- (メトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- (エトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- (エトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- (2-メトキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- (2-メトキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- (2-ヒドロキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- (2-アセトキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- [(メトキシカルボニル) メトキシカルボニル] エチルアミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- [(メトキシカルボニル) メトキシカルボニル] エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- (2-オキソプロポキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- (2-オキソプロポキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- (テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- (テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- [(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル) オキシカルボニル] エチルアミン、N,

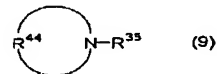
24

N-ビス (2-アセトキシエチル) 2- [(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル) オキシカルボニル] エチルアミン、N, N-ビス (2-ヒドロキシエチル) 2- (4-ヒドロキシブトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ホルミルオキシエチル) 2- (4-ホルミルオキシブトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-ホルミルオキシエチル) 2- (2-ホルミルオキシエトキシカルボニル) エチルアミン、N, N-ビス (2-メトキシエチル) 2- (メトキシカルボニル) エチルアミン、N- (2-ヒドロキシエチル) ビス [2- (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N- (2-アセトキシエチル) ビス [2- (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N- (2-ヒドロキシエチル) ビス [2- (エトキシカルボニル) エチル] アミン、N- (2-アセトキシエチル) ビス [2- (エトキシカルボニル) エチル] アミン、N- (3-ヒドロキシ-1-プロピル) ビス [2- (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N- (3-アセトキシ-1-プロピル) ビス [2- (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N- (2-メトキシエチル) ビス [2- (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N-ブチルビス [2- (メトキシカルボニル) エチル] アミン、N-ブチルビス [2- (2-メトキシエトキシカルボニル) エチル] アミン、N-メチルビス (2-アセトキシエチル) アミン、N-エチルビス (2-アセトキシエチル) アミン、N-メチルビス (2-ピバロイルオキシエチル) アミン、N-エチルビス [2- (メトキシカルボニルオキシ) エチル] アミン、N-エチルビス [2- (tert-ブトキシカルボニルオキシ) エチル] アミン、トリス (メトキシカルボニルメチル) アミン、トリス (エトキシカルボニルメチル) アミン、N-ブチルビス (メトキシカルボニルメチル) アミン、N-ヘキシルビス (メトキシカルボニルメチル) アミン、 β - (ジエチルアミノ) - δ -バレロラクトンを例示できるが、これらに制限されない。

【0068】更に下記一般式 (9) に示される環状構造を持つ塩基性化合物の1種あるいは2種以上を添加することもできる。

【0069】

【化14】



(式中、 R^{35} は前述の通り、 R^{44} 炭素数2~20の直鎖状又は分岐状のアルキレン基であり、カルボニル基、エーテル基、エステル基、スルフィドを1個あるいは複数個含んでもよい。)

【0070】上記一般式 (9) で表される塩基を具体的に例示すると、1- [2- (メトキシメトキシ) エチル] ピロリジン、1- [2- (メトキシメトキシ) エチル]

25

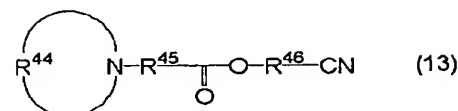
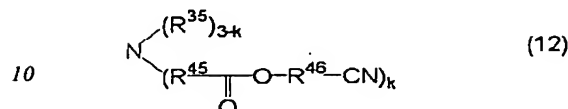
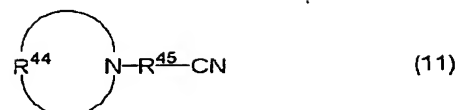
ル] ピペリジン、4-[2-(メトキシメトキシ) エチル] モルホリン、1-[2-[(2-メトキシエトキシ) メトキシ] エチル] ピロリジン、1-[2-[(2-メトキシエトキシ) メトキシ] エチル] ピペリジン、4-[2-[(2-メトキシエトキシ) メトキシ] エチル] モルホリン、酢酸 2-(1-ピロリジニル) エチル、酢酸 2-ピペリジノエチル、酢酸 2-モルホリノエチル、ギ酸 2-(1-ピロリジニル) エチル、プロピオン酸 2-ピペリジノエチル、アセトキシ酢酸 2-モルホリノエチル、メトキシ酢酸 2-(1-ピロリジニル) エチル、4-[2-(メトキシカルボニルオキシ) エチル] モルホリン、1-[2-(*t*-ブトキシカルボニルオキシ) エチル] ピペリジン、4-[2-(2-メトキシエトキシカルボニルオキシ) エチル] モルホリン、3-(1-ピロリジニル) プロピオン酸メチル、3-ピペリジノプロピオン酸メチル、3-モルホリノプロピオン酸メチル、3-(チオモルホリノ) プロピオン酸メチル、2-メチル-3-(1-ピロリジニル) プロピオン酸メチル、3-モルホリノプロピオン酸エチル、3-ピペリジノプロピオン酸メトキシカルボニルメチル、3-(1-ピロリジニル) プロピオン酸 2-ヒドロキシエチル、3-モルホリノプロピオン酸 2-アセトキシエチル、3-(1-ピロリジニル) プロピオン酸 2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル、3-モルホリノプロピオン酸テトラヒドロフルフリル、3-ピペリジノプロピオン酸グリシジル、3-モルホリノプロピオン酸 2-メトキシエチル、3-(1-ピロリジニル) プロピオン酸 2-(2-メトキシエトキシ) エチル、3-モルホリノプロピオン酸ブチル、3-ピペリジノプロピオン酸シクロヘキシル、 α -(1-ピロリジニル) メチル- γ -ブチロラクトン、 β -ピペリジノ- γ -ブチロラクトン、 β -モルホリノ- δ -バレロラクトン、1-ピロリジニル酢酸メチル、ピペリジノ酢酸メチル、モルホリノ酢酸メチル、チオモルホリノ酢酸メチル、1-ピロリジニル酢酸エチル、モルホリノ酢酸 2-メトキシエチルで挙げることができる。

【0071】更に、下記一般式(10)～(14)で表されるシアノ基を含む塩基性化合物を添加することができる。

【0072】

【化15】

26



(式中、 R^{35} 、 R^{44} 、 k は前述の通り、 R^{45} 、 R^{46} は同一又は異種の炭素数1～4の直鎖状又は分岐状のアルキレン基である。)

【0073】シアノ基を含む塩基は、具体的には3-(ジエチルアミノ)プロピオニトリル、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N,N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-シアノエチル)-N-エチル-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ヒドロキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-アセトキシエチル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-ホルミルオキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(2-メトキシエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-[2-(メトキシメトキシ)エチル]-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(3-ヒドロキシ-1-プロピル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(3-アセトキシ-1-プロピル)-N-(2-シアノエチル)-3-アミノプロピオニトリル、N-(2-シアノエチル)-N-(3-ホルミルオキシ-1-プロピル)-3-アミノプロピオニトリル、N-

(2-シアノエチル) -N-テトラヒドロフルフリル-3-アミノプロピオニトリル、N, N-ビス(2-シアノエチル) -3-アミノプロピオニトリル、ジエチルアミノアセトニトリル、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル) アミノアセトニトリル、N, N-ビス(2-アセトキシエチル) アミノアセトニトリル、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル) アミノアセトニトリル、N, N-ビス(2-メトキシエチル) アミノアセトニトリル、N, N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル] アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-メトキシエチル) -3-アミノプロピオン酸メチル、N-シアノメチル-N-(2-ヒドロキシエチル) -3-アミノプロピオン酸メチル、N-(2-アセトキシエチル) -N-シアノメチル-3-アミノプロピオン酸メチル、N-シアノメチル-N-(2-ヒドロキシエチル) アミノアセトニトリル、N-(2-アセトキシエチル) -N-(シアノメチル) アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-ホルミルオキシエチル) アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(2-メトキシエチル) アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-[2-(メトキシメトキシ)エチル] アミノアセトニトリル、N-(シアノメチル) -N-(3-ヒドロキシ-1-プロピル) アミノアセトニトリル、N-(3-アセトキシ-1-プロピル) -N-(シアノメチル) アミノアセトニトリル、N-シアノメチル-N-(3-ホルミルオキシ-1-プロピル) アミノアセトニトリル、N, N-ビス(シアノメチル) アミノアセトニトリル、1-ピロリジンプロピオニトリル、1-ピペリジンプロピオニトリル、4-モルホリンプロピオニトリル、1-ピロリジンアセトニトリル、1-ピペリジンアセトニトリル、4-モルホリンアセトニトリル、3-ジエチルアミノプロピオン酸シアノメチル、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル) -3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N, N-ビス(2-アセトキシエチル) -3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル) -3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N, N-ビス(2-メトキシエチル) -3-アミノプロピオン酸シアノメチル、N, N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル] -3-アミノプロピオン酸シアノメチル、3-ジエチルアミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N, N-ビス(2-ヒドロキシエチル) -3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N, N-ビス(2-アセトキシエチル) -3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N, N-ビス(2-ホルミルオキシエチル) -3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N, N-ビス(2-メトキシエチル) -3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、N, N-ビス[2-(メトキシメトキシ)エチル] -3-アミノプロピオン酸(2-シアノエチル)、1-ピロリジンプロピオン酸シアノメチル、1-ピペリ

ジンプロピオン酸シアノメチル、4-モルホリンプロピオン酸シアノメチル、1-ピロリジンプロピオン酸(2-シアノエチル)、1-ピペリジンプロピオン酸(2-シアノエチル)、4-モルホリンプロピオン酸(2-シアノエチル) が例示される。

【0074】なお、本発明塩基性化合物の配合量は全ベース樹脂100部に対して0.001~2部、特に0.01~1部が好適である。配合量が0.001部より少ないと配合効果がなく、2部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

【0075】(E)成分の溶解阻止剤は、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が変化する分子量3,000以下の化合物、特に分子量2,500以下のフェノールあるいはカルボン酸誘導体の水酸基の一部あるいは全部を酸不安定基で置換した化合物が適している。酸不安定基としては本発明に挙げられるフッ素を含むものであってもよいが、従来のフッ素を含まないものでもよい。

【0076】分子量2,500以下のフェノールあるいはカルボン酸誘導体としては、4,4'-[1-メチルエチリデン]ビスフェノール、[1,1'-ビフェニル-4,4'-ジオール]-2,2'-メチレンビス[4-メチルフェノール]、4,4'-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)吉草酸、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,1-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、フェノールフタレイン、チモールフタレイン、3,3'-ジフルオロ[(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジオール]、3,3',5,5'-テトラフルオロ[(1,1'-ビフェニル-4,4'-ジオール]、4,4'-[2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール、4,4'-メチレンビス[2-フルオロフェノール]、2,2'-メチレンビス[4-フルオロフェノール]、4,4'-イソプロピリデンビス[2-フルオロフェノール]、シクロヘキシリデンビス[2-フルオロフェノール]、4,4'-[(4-フルオロフェニル)メチレン]ビス[2-フルオロフェノール]、4,4'-メチレンビス[2,6-ジフルオロフェノール]、4,4'-[(4-フルオロフェニル)メチレン]ビス[2,6-ジフルオロフェノール]、2,6-ビス[(2-ヒドロキシ-5-フルオロフェニル)メチル]-4-フルオロフェノール、2,6-ビス[(4-ヒドロキシ-3-フルオロフェニル)メチル]-4-フルオロフェノール、2,4-ビス[(3-ヒドロキシ-4-ヒドロキシフェニル)メチル]-6-メチルフェノール等が挙げられ、酸に不安定な置換基としては、式(2)~(4)と同様のものが挙げられる。

【0077】好適に用いられる溶解阻止剤の具体例としては、3,3',5,5'-テトラフルオロ[(1,1'-ビフェニル)-4,4'-ジ-tert-ブトキ

29

シカルボニル]、4, 4' - [2, 2, 2-トリフルオ
 ロー1- (トリフルオロメチル) エチリデン] ビスフェ
 ノール-4, 4' - ジーtert-ブトキシカルボニ
 ル、ビス(4- (2'-テトラヒドロピラニルオキシ)
 フェニル) メタン、ビス(4- (2'-テトラヒドロフ
 ラニルオキシ) フェニル) メタン、ビス(4-tert-
 ブトキシフェニル) メタン、ビス(4-tert-ブ
 トキシカルボニルオキシフェニル) メタン、ビス(4-
 tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)
 メタン、ビス(4- (1'-エトキシエトキシ) フェニ
 ル) メタン、ビス(4- (1'-エトキシプロピルオキ
 シ) フェニル) メタン、2, 2-ビス(4' - (2' -
 テトラヒドロピラニルオキシ)) プロパン、2, 2-
 ビス(4' - (2' - テトラヒドロフラニルオキシ)
 フェニル) プロパン、2, 2-ビス(4' - tert-
 ブトキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス(4' - t
 ert-ブトキシカルボニルオキシフェニル) プロパ
 ン、2, 2-ビス(4-tert-ブトキシカルボニル
 メチルオキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス(4'
 - (1' - エトキシエトキシ) フェニル) プロパン、
 2, 2-ビス(4' - (1' - エトキシプロピルオキ
 シ) フェニル) プロパン、4, 4-ビス(4' -
 (2' - テトラヒドロピラニルオキシ) フェニル) 吉
 草酸tert-ブチル、4, 4-ビス(4' - (2' -
 テトラヒドロフラニルオキシ) フェニル) 吉草酸te
 rt-ブチル、4, 4-ビス(4' - tert-ブトキ
 シフェニル) 吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス
 (4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)
 吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス(4' - tert-
 ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル) 吉草酸
 tert-ブチル、4, 4-ビス(4' - (1' - エ
 トキシエトキシ) フェニル) 吉草酸tert-ブチル、
 4, 4-ビス(4' - (1' - エトキシプロピルオキ
 シ) フェニル) 吉草酸tert-ブチル、トリス(4-
 (2'-テトラヒドロピラニルオキシ) フェニル) メタ
 ン、トリス(4- (2'-テトラヒドロフラニルオキ
 シ) フェニル) メタン、トリス(4-tert-ブトキ
 シフェニル) メタン、トリス(4-tert-ブトキシ
 カルボニルオキシフェニル) メタン、トリス(4-te
 rt-ブトキシカルボニルオキシメチルフェニル) メタ
 ン、トリス(4- (1' - エトキシエトキシ) フェニ
 ル) メタン、トリス(4- (1' - エトキシプロピルオ
 キシ) フェニル) メタン、1, 1, 2-トリス(4' -
 (2' - テトラヒドロピラニルオキシ) フェニル) エ
 タン、1, 1, 2-トリス(4' - (2' - テトラヒ
 ドロフラニルオキシ) フェニル) エタン、1, 1, 2-
 トリス(4' - tert-ブトキシフェニル) エタン、
 1, 1, 2-トリス(4' - tert-ブトキシカルボ
 ニルオキシフェニル) エタン、1, 1, 2-トリス
 (4' - tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフ

30

ェニル) エタン、1, 1, 2-トリス(4' - (1' -
 エトキシエトキシ) フェニル) エタン、1, 1, 2-ト
 リス(4' - (1' - エトキシプロピルオキシ) フェニ
 ル) エタン、2-トリフルオロメチルベンゼンカルボン
 酸1, 1-tert-ブチル、2-トリフルオロメチル
 シクロヘキサンカルボン酸tert-ブチル、デカヒド
 ロナフタレン-2, 6-ジカルボン酸tert-ブチ
 ル、コール酸tert-ブチル、デオキシコール酸te
 rt-ブチル、アダマンタンカルボン酸tert-ブチ
 ル、アダマンタン酢酸tert-ブチル、1, 1' - ビ
 シクロヘキシル-3, 3', 4, 4' - テトラカルボン
 酸テトラtert-ブチル等が挙げられる。

【0078】本発明のレジスト材料中における溶解阻止
 剤の添加量としては、レジスト材料中のベース樹脂10
 0部に対して20部以下、好ましくは15部以下であ
 る。20部より多いとモノマー成分が増えるためレジス
 ト材料の耐熱性が低下する。

【0079】本発明のレジスト材料には、上記成分以外
 に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されて
 いる界面活性剤を添加することができる。なお、任意成
 分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量と
 することができる。

【0080】ここで、界面活性剤としては非イオン性の
 ものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチ
 レンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフル
 オロアルキルアミンオキサイド、パーフルオロアルキル
 EO付加物、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が
 挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「F
 C-431」(いずれも住友スリーエム(株)製)、サー
 フロン「S-141」、「S-145」(いずれも旭
 硝子(株)製)、ユニダイン「DS-401」、「DS
 -403」、「DS-451」(いずれもダイキン工業
 (株)製)、メガファック「F-8151」(大日本イ
 ンキ工業(株)製)、「X-70-092」、「X-7
 0-093」(いずれも信越化学工業(株)製)等を挙
 げることができる。好ましくは、フロラード「FC-4
 30」(住友スリーエム(株)製)、「X-70-09
 3」(信越化学工業(株)製)が挙げられる。

【0081】本発明のレジスト材料を使用してパターン
 を形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して
 行うことができる。例えばシリコンウエハー等の基板上
 にスピンコーティング等の手法で膜厚が0.1~1.0
 μm となるように塗布し、これをホットプレート上で6
 0~200℃、10秒~10分間、好ましくは80~1
 50℃、30秒~5分間ブリベークする。次いで目的の
 パターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上
 にかざし、遠紫外線、エキシマレーザ、X線等の高エ
 ネルギー線もしくは電子線を露光量1~200mJ/cm²程度、好ましくは10~100mJ/cm²程度とな
 るように照射した後、ホットプレート上で60~150

31

℃、10秒～5分間、好ましくは80～130℃、30秒～3分間ポストエクスポージャー（PEB）する。更に、0.1～5%、好ましくは2～3%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）等のアルカリ水溶液の現像液を用い、10秒～3分間、好ましくは30秒～2分間、浸漬（dip）法、パドル（puddle）法、スプレー（spray）法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも254～120nmの遠紫外線又はエキシマレーザー、特に193nmのArF、157nmのF₂、146nmのKr₂、134nmのKrAr、121nmのAr₂等のエキシマレーザー、X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

【0082】

【発明の効果】本発明のレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、200nm以下、特に170nm以下の波長における感度が優れている上、レジストの透明性が向上し、それと同時に優れた解像性、基板密着性及びプラズマエッチング耐性を有する。従って、本発明のレジスト材料は、これらの特性により、特にF₂エキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいレジスト材料となり得るもので、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成でき、このため超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適である。

【0083】

【実施例】以下、合成例及び実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【0084】【合成例1】α-トリフルオロメチルアクリル酸tert-ブチル及び1,5-ビス（トリフルオロメチル）-p-ヒドロキシスチレンの共重合（40/60）

1Lのフラスコ中で6.76gのα-トリフルオロメチルアクリル酸tert-ブチル、13.24gの1,5-ビス（トリフルオロメチル）-p-ヒドロキシスチレンをトルエン300mLに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBN（アゾビスイソブチロニトリル）を0.42g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0085】得られたポリマーを精製するために、反応混合物をイソプロパノール中に注ぎ、得られた重合体を沈殿させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、イソプロパノール中に注いでポリマーを沈殿させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた12.5gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が7,500であり、GPC溶出曲線より分散度（=Mw/Mn）が1.

32

8の重合体であることが確認できた。得られたポリマーは¹H-NMRの測定結果より、α-トリフルオロメチルアクリル酸tert-ブチル及び1,5-ビス（トリフルオロメチル）-p-ヒドロキシスチレンの含有比が39:61の比で含むものであることがわかった。

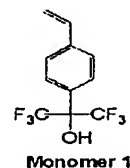
【0086】【合成例2】α-トリフルオロメチルアクリル酸tert-ブチル、1,5-ビス（トリフルオロメチル）-p-ヒドロキシスチレン、及び下記モノマー1の共重合（40/40/20）

1Lのフラスコ中で6.68gのα-トリフルオロメチルアクリル酸tert-ブチル、8.72gの1,5-ビス（トリフルオロメチル）-p-ヒドロキシスチレン、及び4.60gのモノマー1をトルエン300mLに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBNを0.42g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行った。

【0087】得られたポリマーを精製するために、反応混合物をイソプロパノール中に注ぎ、得られた重合体を沈殿させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、イソプロパノール中に注いでポリマーを沈殿させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた11.2gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が6,800であり、GPC溶出曲線より分散度（=Mw/Mn）が1.7の重合体であることが確認できた。得られたポリマーは¹H-NMRの測定結果より、α-トリフルオロメチルアクリル酸tert-ブチル、1,5-ビス（トリフルオロメチル）-p-ヒドロキシスチレン、及びモノマー1の含有比が39:41:20の比で含むものであることがわかった。

【0088】

【化16】



【0089】【合成例3】α-トリフルオロメチルアクリル酸tert-ブチル、1,5-ビス（トリフルオロメチル）-p-ヒドロキシスチレン、及び3,5-ビス（トリフルオロメチル）スチレンの共重合（40/50/10）

1Lのフラスコ中で6.81gのα-トリフルオロメチルアクリル酸tert-ブチル、11.11gの1,5-ビス（トリフルオロメチル）-p-ヒドロキシスチレン、及び2.08gの3,5-ビス（トリフルオロメチル）スチレンをトルエン300mLに溶解させ、十分に系中の酸素を除去した後、開始剤AIBNを0.43g仕込み、60℃まで昇温して24時間重合反応を行っ

た。

【0090】得られたポリマーを精製するために、反応混合物をイソプロパノール中に注ぎ、得られた重合体を沈澱させた。更に得られたポリマーをテトラヒドロフランに溶かし、イソプロパノール中に注いでポリマーを沈澱させる操作を二回繰り返した後、重合体を分離し、乾燥させた。このようにして得られた13.2gの白色重合体は光散乱法により重量平均分子量が7,300であり、GPC溶出曲線より分散度(=Mw/Mn)が1.8の重合体であることが確認できた。得られたポリマーは¹H-NMRの測定結果より、 α -トリフルオロメチルアクリル酸tert-ブチル、1,5-ビス(トリフルオロメチル)-p-ヒドロキシスチレン、及び3,5-ビス(トリフルオロメチル)スチレンの含有比が39:50:11の比で含むものであることがわかった。

【0091】[評価例]

ポリマー透過率測定

得られたポリマー1gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)20gに十分に溶解させ、0.2 μ mのフィルターで濾過してポリマー溶*

10 *液を調製した。比較例用ポリマーとして、分子量10,000、分散度(Mw/Mn)1.10の単分散ポリヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子の30%をテトラヒドロピラニル基で置換したポリマーを用意し、これを比較例用ポリマー1とした。同様に、分子量15,000、分散度1.7のポリメチルメタクリレートと比較例用ポリマー2、メタ/パラ比40/60で分子量9,000、分散度2.5のノボラックポリマーを比較例用ポリマー3とし、上記と同様の方法でポリマー溶液を調製した。

【0092】ポリマー溶液をMgF₂基板にスピンコーティングして塗布後、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークし、厚さ100nmのポリマー膜をMgF₂基板上に作成した。この基板を真空紫外光度計(日本分光製、VUV-200S)に設置し、248nm、193nm、157nmにおける透過率を測定した。測定結果を表1に示す。

【0093】

【表1】

ポリマー	透過率(%) 248nm	透過率(%) 193nm	透過率(%) 157nm
合成例1ポリマー	92	9	51
合成例2ポリマー	93	10	53
合成例3ポリマー	93	10	54
比較例用ポリマー1	90	5	15
比較例用ポリマー2	91	80	12
比較例用ポリマー3	82	6	17

【0094】レジスト調製及び露光

上記ポリマー及び下記に示す成分を表2に示す量で用いて常法によりレジスト液を調製した。次に、DUV-300(Brewer Science社製)を55nmの膜厚で成膜したシリコンウエハー上に得られたレジスト液をスピンコーティング後、ホットプレートを用いて100℃で90秒間ベークし、レジストの厚みを200nmの厚さにした。これにF₂エキシマレーザー(リソテックジャパン(株)社、VUVES-4500)で露光

30 量を変化させながら露光し、露光後直ちに120℃で90秒間ベークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で60秒間現像を行って、露光量と残膜率の関係を求めた。膜厚が0になった露光量をE_{th}としてレジストの感度、そのときのtan θ を γ として求めた。

【0095】

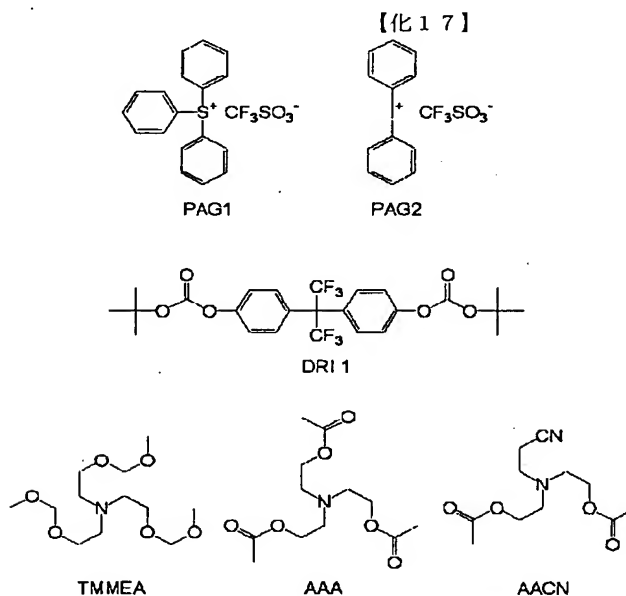
【表2】

35

36

ポリマー (重量部)	酸発生剤 (重量部)	塩基性 化合物 (重量部)	溶解阻止剤 (重量部)	溶媒 (重量部)	Eth 感度 (mJ/cm ²)	γ
合成例 1 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	-	PGMEA (1,000)	15	20
合成例 2 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	-	PGMEA (1,000)	12	15
合成例 3 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	-	PGMEA (1,000)	13	16
合成例 1 (100)	PAG1 (2)	トリエタノールアミン (0.1)	-	PGMEA (1,000)	18	22
合成例 1 (100)	PAG1 (2)	TMMEA	-	PGMEA (1,000)	16	25
合成例 1 (100)	PAG1 (2)	AAA	-	PGMEA (1,000)	18	26
合成例 1 (100)	PAG1 (2)	AACN	-	PGMEA (1,000)	21	35
合成例 1 (100)	PAG1 (2)	トリブチルアミン (0.1)	DRI 1 (10)	PGMEA (1,000)	13	18
合成例 1 (100)	PAG2 (2)	トリブチルアミン (0.1)	-	PGMEA (1,000)	11	22
比較例用 ポリマー 1 (100)	PAG1 (2)	トリエタノールアミン (0.1)	-	PGMEA (1,000)	18	16

【0096】



【0097】表 1, 2 から、本発明の高分子化合物を用いたレジスト材料は、F₂ (15.7 nm) の波長においても十分な透明性を確保できることがわかった。また、

VUVES 露光の結果、露光量の増大に従って膜厚が減少し、ポジ型レジストの特性を示すことがわかった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

G 0 3 F 7/38

H 0 1 L 21/027

識別記号

5 0 1

F I

G 0 3 F 7/38

H 0 1 L 21/30

テ-マ-ド (参考)

5 0 1

5 0 2 R

(72)発明者 原田 裕次
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社新機能材料技術研究
所内

(72)発明者 畠山 潤
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社新機能材料技術研究
所内

(72)発明者 河合 義夫
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社新機能材料技術研究
所内

(72)発明者 笹子 勝
大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 遠藤 政孝
大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 岸村 眞治
大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 大谷 充孝
埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ
ル硝子株式会社化学研究所内

(72)発明者 宮澤 覚
埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ
ル硝子株式会社化学研究所内

(72)発明者 堤 憲太郎
埼玉県川越市今福中台2805番地 セントラ
ル硝子株式会社化学研究所内

(72)発明者 前田 一彦
東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
セントラル硝子株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA09 AA14 AB16
AC04 AC05 AC08 AD03 BE00
BG00 CC03 CC20 FA03 FA12
FA17
2H096 AA25 BA11 DA01 EA03 EA05
EA07 FA01 GA08 JA02
4J100 AB07Q AB10R AL26P AL26R
BA04P BA04Q BA04R BA20P
BB17Q BB17R BC03P BC04P
BC07P BC12P BC22P BC23P
CA04 CA05 DA01 JA38